

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-285952

(43)Date of publication of application : 17.12.1991

(51)Int.Cl. C08L 77/00

(21)Application number : 02-122402

(71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing : 11.05.1990

(72)Inventor : YOSHIHARA YUKIO

(30)Priority

Priority number : 01119078  
02 85201Priority date : 12.05.1989  
30.03.1990Priority country : JP  
JP

## (54) AROMATIC POLYIMIDE RESIN COMPOSITION FOR SLIDING COMPONENT

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the title composition having excellent balance of stiffness and impact resistance, heat resistance and selflubricating properties and suitable for sliding component by blending a specific aromatic polyamide with a specific modified high-molecular polyethylene at a specific ratio.

**CONSTITUTION:** The aimed composition obtained by blending (A) 80-40 pts.wt. aromatic polyamide composed of A1: component unit consisting of 30-100mol% terephthalic acid component unit, 0-40mol% aromatic dicarboxylic acid component unit other than the above-mentioned unit and/or 0-70mol% aliphatic dicarboxylic acid component unit and A2: component unit consisting of aliphatic alkylene diamine component unit and/or alicyclic alkylene diamine unit and having 0.5-3dl/g intrinsic viscosity and  $\geq 280^{\circ}\text{C}$  melting temperature with (B) 20-60 pts. wt. modified polyethylene obtained by subjecting polyethylene to graft modification with  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated carboxylic acid (anhydride or derivative) and having  $\geq 50\%$  degree of crystallization and  $\geq 0.8$ -35dl/g intrinsic viscosity.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-285952

⑪ Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)12月17日

C 08 L 77/00

L Q S

9053-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全11頁)

⑭ 発明の名称 摺動部品用芳香族ポリアミド樹脂組成物

⑮ 特 願 平2-122402

⑯ 出 願 平2(1990)5月11日

優先権主張 ⑰ 平1(1989)5月12日 ⑱ 日本(JP) ⑲ 特願 平1-119078

⑳ 平2(1990)3月30日 ㉑ 日本(JP) ㉒ 特願 平2-85201

㉓ 発 明 者 吉 原 幸 雄 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内

㉔ 出 願 人 三井石油化学工業株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

㉕ 代 理 人 弁理士 鈴木 俊一郎

目 次

1. 発明の名称

摺動部品用芳香族ポリアミド樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1) テレフタル酸成分単位30～100モル%と、テレフタル酸成分単位以外の芳香族ジカルボン酸成分単位0～40モル%および/または脂肪族ジカルボン酸成分単位0～70モル%とからなる芳香族ジカルボン酸成分単位(a)(但し、全ジカルボン酸成分単位の合計を100モル%とする。)と、

脂肪族アルキレンジアミン成分単位および/または脂環族アルキレンジアミン成分単位とからなるジアミン成分単位(b)

とからなる繰返し単位から構成され、

かつ、30℃濃硫酸中で測定した極限粘度が0.5～3.0dl/gの範囲にあり、かつ、融点が280℃以上である芳香族ポリアミド(A); 80～40重量部と、

$\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸、その無水物またはその誘導体でグラフト変性され、かつX線による結晶化度が50%以上であり、極限粘度 $[\eta]$ が0.8～3.5dl/gである変性ポリエチレン(B); 20～60重量部

(ただし、成分(A)と成分(B)の合計重量は100重量部とする)とからなることを特徴とする摺動部品用芳香族ポリアミド樹脂組成物。

2) 請求項第1項記載の芳香族ポリアミド樹脂組成物からなる摺動部品。

3. 発明の詳細な説明

発明の技術分野

本発明は、摺動部品用芳香族ポリアミド樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、剛性と耐衝撃性とバランス、特に耐熱性および自己潤滑性に優れた摺動部品を提供し得るような摺動部品用芳香族ポリアミド樹脂組成物に関する。

発明の技術的背景

ポリアミドは、機械的特性、耐摩耗性などに優れているため、ギヤ、カム、軸受などの摺動部品

に広く用いられている。ところで、特開昭60-144351号公報には、ポリアミド(脂肪族ポリアミド)70~98重量%と、特定の粒径分布を有する超高分子量ポリエチレン粉末30~2重量%とを熔融混練して得られるポリアミド樹脂組成物が開示されている。しかしながら、このような脂肪族系のポリアミド樹脂組成物は、機械的特性、耐摩耗性に優れているものの、耐熱性および自己潤滑性が必ずしも充分でなかった。

また、特開昭62-57458号公報には、耐熱特性、機械的特性、化学的物性的特性および成形特性に優れたポリアミド組成物として、特定の芳香族ポリアミドとポリアミドとからなるポリアミド組成物が開示されている。しかしながら、このような芳香族系のポリアミド樹脂組成物は、脂肪族系のポリアミド樹脂組成物と比較して耐熱性が向上しているものの、その向上効果は必ずしも充分でなく、また自己潤滑性も必ずしも充分でなかった。

したがって、従来より剛性と耐衝撃性とのバランス、特に耐熱性および自己潤滑性に優れた摺動

部品を提供し得るような摺動部品用ポリアミド組成物の出現が望まれていた。

#### 発明の目的

本発明は、芳香族ポリアミドが本来具備している機械的性質を維持しつつ、剛性と耐衝撃性とのバランス、特に耐熱性および自己潤滑性に優れた摺動部品を得るのに好適な摺動部品用芳香族ポリアミド樹脂組成物を提供することを目的としている。

#### 発明の概要

本発明に係る摺動部品用芳香族ポリアミド組成物は、

芳香族ポリアミド(A):80~40重量部と、変性ポリエチレン(B):20~60重量部(但し、成分(A)と成分(B)との合計重量を100重量部とする)とからなり、

該芳香族ポリアミド(A)は、

テレフタル酸成分単位30~100モル%と、テレフタル酸成分単位以外の芳香族ジカルボン酸成分単位0~40モル%および/または脂肪族ジ

カルボン酸成分単位0~70モル%とからなる芳香族ジカルボン酸成分単位(a)(但し、全ジカルボン酸成分単位の合計を100モル%とする。)と、

脂肪族アルキレンジアミン成分単位および/または脂環族アルキレンジアミン成分単位とからなるジアミン成分単位(b)

とからなる繰返し単位から構成され、

かつ、30℃濃硫酸中で測定した極限粘度が0.5~3.0dl/gの範囲にあり、かつ、融点が280℃以上であり、また、

前記変性ポリエチレン(B)は、

α、β-不飽和カルボン酸、その無水物またはその誘導体でグラフト変性され、かつX線による結晶化度が50%以上であり、極限粘度[η]が0.8~35dl/gであることを特徴としている。

#### 発明の具体的説明

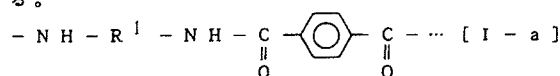
以下、本発明に係る摺動部品用芳香族ポリアミド樹脂組成物について具体的に説明する。

本発明に係る摺動部品用芳香族ポリアミド樹脂組成物は、芳香族ポリアミド(A)と変性ポリエチレン(B)とから構成されている。

#### 芳香族ポリアミド(A)

本発明で用いられる芳香族ポリアミドは、特定のジカルボン酸成分単位(a)と、ジアミン成分単位(b)とからなる繰返し単位から構成されている。

そして、本発明において、使用される芳香族ポリアミド(以下単にポリアミドともいう)を構成する特定のジカルボン酸成分単位(a)は、必須成分としてテレフタル酸成分単位を含む。このようなテレフタル酸成分単位を含むポリアミドの繰返し単位は、次式[I-a]で表わすことができる。



ただし、上記式[I-a]において、R<sup>1</sup>は、脂肪族アルキレン基、好ましくは炭素原子数4~25のアルキレン基および/または脂環族アルキ

レン基を表わす。

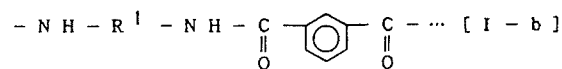
本発明において使用されるポリアミドを構成する特定のジカルボン酸成分単位は、上記のようなテレフタル酸成分単位以外に他のジカルボン酸成分単位を含んでいてもよい。

このようなテレフタル酸成分以外の他のジカルボン酸成分単位としては、テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸成分単位と脂肪族ジカルボン酸成分単位とがある。

従って、本発明で使用されるテレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸成分単位の例としては、イソフタル酸 (IA)、フタル酸、2-メチルテレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等から導かれる成分単位を挙げることができる。本発明のポリアミドがテレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸成分単位を含む場合、このような成分単位としては、イソフタル酸またはナフタレンジカルボン酸成分単位が好ましく特にイソフタル酸成分単位が好ましい。

このようなテレフタル酸以外の芳香族ジカルボ

ン酸成分単位のうち、本発明において特に好ましいイソフタル酸成分単位を有する繰返し単位は、次式 [I-b] で表わすことができる。

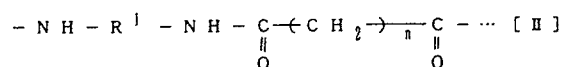


ただし、上記式 [I-b] において、 $R^1$  は脂肪族アルキレン基、好ましくは炭素原子数 4 ~ 25 の脂肪族アルキレン基および/または脂環族アルキレン基を表わす。

さらに、本発明において、使用される脂肪族ジカルボン酸成分単位は、炭素原子数は特に限定されないが、通常、4 ~ 20、好ましくは 6 ~ 12 のアルキレン基を有する脂肪族ジカルボン酸から誘導される。このような脂肪族ジカルボン酸成分単位を誘導するために用いられる脂肪族ジカルボン酸の例としては、コハク酸、アジピン酸 (AA)、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ウンデカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸を挙げることができる。本発明のポリアミドが脂肪族ジカルボン酸成分単位を含む場合、このよう

な成分単位としては、特にアジピン酸成分単位が好ましい。

このような脂肪族ジカルボン酸成分単位を含む繰返し単位は、次式 [II] で表わすことができる。



ただし、上記式 [II] において、 $n$  は通常、4 ~ 20、好ましくは 6 ~ 12 の整数を表わす。 $R^1$  は前記と同様である。

上記のようなジカルボン酸成分とともに、本発明で使用されてポリアミド (A) を構成するジアミン成分単位 (b) は、脂肪族アルキレンジアミン成分単位および/または脂環族アルキレンジアミン成分単位から誘導される成分単位であり、脂肪族アルキレンジアミン成分単位の内では炭素原子数 4 ~ 18 の脂肪族アルキレンジアミンから誘導される成分単位が好ましい。

このような脂肪族アルキレンジアミン成分単位的具体例としては、

1,4-ジアミノブタン

1,6-ジアミノヘキサン、

トリメチル-1,6-ジアミノヘキサン

1,7-ジアミノヘプタン、

1,8-ジアミノオクタン、

1,9-ジアミノノナン、

1,10-ジアミノデカン、

1,11-ジアミノウンデカン、

1,12-ジアミノドデカン

等の直鎖状アルキレンジアミン、

および、

1,4-ジアミノ-1,1-ジメチルブタン、

1,4-ジアミノ-1-エチルブタン、

1,4-ジアミノ-1,2-ジメチルブタン、

1,4-ジアミノ-1,3-ジメチルブタン、

1,4-ジアミノ-1,4-ジメチルブタン、

1,4-ジアミノ-2,3-ジメチルブタン、

1,2-ジアミノ-1-ブチルエタン、

1,6-ジアミノ-2,5-ジメチルヘキサン、

1,6-ジアミノ-2,4-ジメチルヘキサン、

1,6-ジアミノ-3,3-ジメチルヘキサン、

1,6-ジアミノ-2,2-ジメチルヘキサン、  
 1,6-ジアミノ-2,2,4-トリメチルヘキサン、  
 1,6-ジアミノ-2,4,4-トリメチルヘキサン、  
 1,7-ジアミノ-2,3-ジメチルヘプタン、  
 1,7-ジアミノ-2,4-ジメチルヘプタン、  
 1,7-ジアミノ-2,5-ジメチルヘプタン、  
 1,7-ジアミノ-2,2-ジメチルヘプタン、  
 1,8-ジアミノ-1,3-ジメチルオクタン、  
 1,8-ジアミノ-1,4-ジメチルオクタン、  
 1,8-ジアミノ-2,4-ジメチルオクタン、  
 1,8-ジアミノ-3,4-ジメチルオクタン、  
 1,8-ジアミノ-4,5-ジメチルオクタン、  
 1,8-ジアミノ-2,2-ジメチルオクタン、  
 1,8-ジアミノ-3,3-ジメチルオクタン、  
 1,8-ジアミノ-4,4-ジメチルオクタン、  
 1,6-ジアミノ-2,4-ジエチルヘキサン、  
 1,9-ジアミノ-5-メチルノナン等の分枝を有する鎖状のアルキレンジアミンから誘導される成分単位を挙げることができる。

このような直鎖状あるいは分枝を有する鎖状の

アルキレンジアミン成分単位のうちでは、直鎖状のアルキレンジアミン成分単位が好ましく、とくに1,6-ジアミノヘキサン、1,8-ジアミノオクタン、1,10-ジアミノデカン、1,12-ジアミノドデカン等の直鎖状アルキレンジアミンのうちの1種あるいは2種以上の化合物から誘導される成分単位が好ましく、さらに好ましくは、1,6-ジアミノヘキサン成分単位が好ましい。

脂環族ジアミン成分単位は、通常、炭素原子数が6~25程度であり、かつ少なくとも1個の脂環族炭化水素環を含むジアミンから誘導される成分単位である。

このような脂環族ジアミン成分単位としては、具体的には、たとえば、

1,3-ジアミノシクロヘキサン、  
 1,4-ジアミノシクロヘキサン、  
 1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、  
 1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、  
 イソホロンジアミン、  
 ピペラジン、

2,5-ジメチルピペラジン、  
 ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、  
 ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、  
 4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルプロパン、  
 4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、  
 4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチル-5,5'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、  
 4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチル-5,5'-ジメチルジシクロヘキシルプロパン、  
 $\alpha$ - $\alpha'$ -ビス(4-アミノシクロヘキシル)- $p$ -ジイソプロピルベンゼン、  
 $\alpha$ - $\alpha'$ -ビス(4-アミノシクロヘキシル)- $m$ -ジイソプロピルベンゼン、  
 $\alpha$ - $\alpha'$ -ビス(4-アミノシクロヘキシル)-1,4-シクロヘキサン、  
 $\alpha$ - $\alpha'$ -ビス(4-アミノシクロヘキシル)-1,3-シクロヘキサンなどの脂環族ジアミンから誘導される成分単位を挙げることができる。

これらの脂環族ジアミン成分単位のうちでは、ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタンが好ましく、特にビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、1,3-ビス(アミノシクロヘキシル)メタン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン等の脂環族ジアミンから誘導される成分単位が好ましい。

本発明で使用されるポリアミドは、全ジカルボン酸成分単位100モル%中、

テレフタル酸成分単位を30~100モル%；  
 テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸成分単位を0~40モル%

および/または、

脂肪族ジカルボン酸成分単位を0~70モル%の量で含む繰返し単位から構成されている。

なお、上記の繰返し単位は、芳香族ジカルボン酸成分単位として、上記の主成分単位であるテレフタル酸成分単位、さらにイソフタル酸成分単位に代表されるテレフタル酸以外の二価の芳香族カ

ルボン酸から誘導される成分単位および上述の脂肪族ジカルボン酸成分単位の外に、少量のトリメリット酸、ピロメリット酸等の三塩基性以上の多価カルボン酸から誘導される成分単位を含む繰返し単位を含有していてもよい。本発明で用いられるポリアミド中におけるこのような多価カルボン酸から誘導される成分単位を含む繰返し単位の含有率は、通常は0～5モル%である。

上記のようなポリアミドは、濃硫酸中30℃の温度で測定した極限粘度 $[\eta]$ が通常0.5～3.0 dl/g、好ましくは0.5～2.8 dl/g、特に好ましくは0.6～2.5 dl/gの範囲である。しかも、このポリアミドの融点は280℃以上、好ましくは300～330℃である。このような融点を示すポリアミドが配合された組成物を用いて、摺動部品等を形成すると耐熱性等に優れた成形品が得られる。

本発明で用いられるポリアミドは、前記式[I-a]、[I-b]および前記式[II]で表わされる繰返し単位を含有するポリアミドであってもよく、

しくは0:100～30:70である。

本発明で用いられるポリアミドは、従来から用いられているポリアミドよりも非常に高いガラス転移温度( $T_g$ )を示す。すなわち、本発明で用いられるポリアミドのガラス転移温度は、通常は70～150℃、好ましくは80～140℃であり、従来のポリアミドたとえば6,6-ナイロンよりも、通常20～100℃でもガラス転移温度が高くなる。

上記のような芳香族ポリアミド(A)は、従来公知の種々の方法により製造することができる。たとえば、芳香族ジカルボン酸をハライドにし、直鎖脂肪族アルキレンジアミンと均一溶液中で縮合させる溶液法、極性溶媒中に溶解した芳香族ジカルボン酸のハライドと非極性溶媒中に溶解した直鎖脂肪族アルキレンジアミンとを界面で縮合させる界面法などによって芳香族ポリアミド(A)を製造することができる。また、熔融重合法あるいは固相重合法により、上記のような芳香族ポリアミド(A)を製造することもできる。

また、前記式[I-a]で表わされる繰返し単位を主な繰返し単位とするポリアミドと、前記式[I-b]で表わされる繰返し単位を主な繰返し単位とするポリアミドと、前記式[II]で表わされる繰返し単位を主な繰返し単位とするポリアミドとからなるポリアミドの混合物であってもよい。

本発明で用いられるポリアミドが混合物である場合、これらの混合物のうちでも前記式[I-a]で表わされる繰返し単位を主な繰返し単位とするポリアミドと、前記式[I-b]および/または[II]を主な繰返し単位とするポリアミドとからなる組成物であることが好ましい。この場合、式[I-a]で表わされる繰返し単位を主な繰返し単位とするポリアミドの含有率は、通常は30重量%以上である。

さらにこの場合、前記式[I-b]で表わされる繰返し単位を主な繰返し単位とするポリアミドと、前記式[II]で表わされる繰返し単位を主な繰返し単位とするポリアミドの混合物との配合比率は、重量比で、通常は0:100～40:60、好ま

本発明においては、芳香族ポリアミド(A)は、芳香族ポリアミド(A)および変性ポリエチレン(B)の合計重量100重量部に対し、80～40重量部、好ましくは80～60重量部の量で用いられる。

#### 変性ポリエチレン(B)

本発明で用いられる変性ポリエチレン(B)は、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸、その無水物、またはその誘導体でグラフト変性された極限粘度 $[\eta]$ 0.8～3.5 dl/gの高分子量変性ポリエチレンである。この変性ポリエチレンのX線による結晶化度は50%以上、好ましくは60%以上、より好ましくは70%以上である。このような結晶化度を有する変性ポリエチレンを用いると、得られる組成物は剛性が高く、耐熱性に優れる。

本発明で用いられるポリエチレンとしては、具体的には、直鎖状低密度ポリエチレン(LDPE)、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレンが挙げられる。

本発明において、135℃のデカリン溶媒中で

測定したグラフト変性前のポリエチレンの極限粘度 $[\eta]$ は、 $0.8 \sim 3.5 \text{ dl/g}$ 、好ましくは $1.0 \sim 1.5 \text{ dl/g}$ 、さらに好ましくは $2.0 \sim 1.0 \text{ dl/g}$ である。

本発明でグラフトモノマーとして使用される $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸等としては、たとえば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、ナジック酸<sup>®</sup>（エンドシス-ビスクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸）またはこれらの酸無水物あるいはこれらの誘導体、たとえば酸ハライド、アミド、イミド、エステルなどが挙げられ、具体的には、塩化マレニル、マレニルイミド、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチルなどが挙げられる。これらの内では、不飽和ジカルボン酸またはその酸無水物が好ましく、特にマレイン酸、ナジック酸<sup>®</sup>またはこれらの酸無水物が好適である。

本発明で用いられる変性ポリエチレン(B)の

られない。

本発明において、 $135^\circ\text{C}$ のデカリン溶媒中で測定した変性ポリエチレン(B)の極限粘度 $[\eta]$ は、 $0.8 \sim 3.5 \text{ dl/g}$ 、好ましくは $1.0 \sim 1.5 \text{ dl/g}$ 、さらに好ましくは $2.0 \sim 1.0 \text{ dl/g}$ である。

極限粘度 $[\eta]$ が上記のような範囲内にある高分子量の変性ポリエチレン(B)を用いると、前記芳香族ポリアミド(A)が本来具備する機械的性質を維持しつつ、剛性と耐衝撃性とのバランスに優れるとともに、耐熱性および自己潤滑性にも優れた摺動部品を得るのに好適な摺動部品用芳香族ポリアミド樹脂組成物が得られる。

不飽和カルボン酸またはその誘導体から選ばれたグラフトモノマーを前記のベースとなるポリエチレンにグラフト共重合して上記のような変性ポリエチレン(B)を製造するには、従来公知の種々の方法を採用することができる。たとえば、ポリエチレンを溶融させグラフトモノマーを添加してグラフト共重合させる方法、あるいはポリエ

チレンを溶媒に溶解させグラフトモノマーを添加してグラフト共重合させる方法がある。いずれの場合にも、上記グラフトモノマーを効率よくグラフト共重合させるためには、ラジカル開始剤の存在下に反応を実施することが好ましい。グラフト反応は通常 $60 \sim 350^\circ\text{C}$ の温度で行なわれる。

また、本発明においては、グラフトモノマーとして、上記のような $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸等の代わりに、ポリオレフィンのエポキシ変性で用いられる変性剤、たとえばグリシジルメタクリレート(GMA)、アリルグリシジルエーテル、ビニルグリシジルエーテル、グリシジルイタコネートなどのグリシジル化合物を用いることも可能である。

上記の変性ポリエチレンは実質的に未変性のポリエチレンを含まないことが好ましく、変性ポリエチレンとしては、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸などのグラフトモノマーをポリエチレンにグラフト化して得られる変性ポリエチレンそのものが好ましく、この変性ポリエチレンに未変性のポリエチレンを加えてブレンドしてなる変性ポリエチレンを用いてもあまり優れた特性を有する成形体は得

られない。チレンを溶媒に溶解させグラフトモノマーを添加してグラフト共重合させる方法がある。いずれの場合にも、上記グラフトモノマーを効率よくグラフト共重合させるためには、ラジカル開始剤の存在下に反応を実施することが好ましい。グラフト反応は通常 $60 \sim 350^\circ\text{C}$ の温度で行なわれる。ラジカル開始剤の使用割合はポリエチレン100重量部に対して通常 $0.001 \sim 1$ 重量部の範囲である。ラジカル開始剤としては有機ペルオキシド、有機ペルエステル、その他アゾ化合物が挙げられる。これらラジカル開始剤の中でもジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、1,4-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼンなどのジアルキルペルオキシドが好ましい。

本発明においては、変性ポリエチレン(B)は、芳香族ポリアミド(A)および変性ポリエチレン(B)の合計重量100重量部に対し、20～

60重量部、好ましくは20～40重量部の量で用いられる。

本発明に係る摺動部品用芳香族ポリアミド樹脂組成物は、上記のように芳香族ポリアミド(A)と変性ポリエチレン(B)とを必須の構成成分とするが、これらの必須成分の他に必要に応じて、無機充填剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光保護剤、耐熱安定剤、亜磷酸塩安定剤、過酸化物分解剤、塩基性補助剤、増核剤、可塑剤、潤滑剤、帯電防止剤、難燃剤、顔料、染料などを含んでいてもよい。

上記の無機充填剤としては、粉末状、粒状、板状、繊維状、ストランド状、クロス状、マット状を有する種々の充填剤などを挙げることができ、具体的には、シリカ、アルミナ、シリカアルミナ、タルク、ケイソウ土、クレー、カオリン、石英、ガラス、マイカ、グラファイト、二硫化モリブデン、セッコウ、ベンガラ、二酸化チタン、酸化亜鉛、アルミニウム、銅、ステンレスなどの粉状、板状の無機系化合物、ガラス繊維、カーボン繊維、

ホウ素繊維、セラミック繊維、石棉繊維、ステンレスチール繊維などの繊維状の無機化合物またはこれらのクロス状物などの2次加工品などが挙げられる。

また、これらの充填剤をシランカップリング剤あるいはチタンカップリング剤などで処理して使用することもできる。

前記無機充填剤のうち、粉末状の無機充填剤としては、具体的には、シリカ、シリカアルミナ、アルミナ、二酸化チタン、グラファイト、二硫化モリブデン、ポリテトラフルオロエチレンなどを挙げることができ、特にグラファイト、二硫化モリブデンまたはポリテトラフルオロエチレンを使用すると、本発明に係る摺動部品用芳香族ポリアミド樹脂組成物から得られる成形体の動摩擦係数、テーパ摩耗、限界PV値などの耐摩耗性が向上するようになるので好ましい。

このような粉末状の無機充填剤の平均粒径は、通常、 $0.1\mu\text{m} \sim 200\mu\text{m}$ 、好ましくは $1\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ の範囲にあることが望ましい。

平均粒径がこのような範囲にあると、芳香族ポリアミド樹脂組成物から得られる成形体の耐摩耗性が著しく向上してくるので好ましい。

このような粉末状の無機充填剤は、芳香族ポリアミド(A)および変性ポリエチレン(B)の合計重量100重量部に対して、通常、200重量部以下の量で、好ましくは150重量部以下の量で、特に好ましくは10～100重量部の量で含まれていることが望ましい。

また、前記充填剤のうちで、繊維状の無機充填剤としては、具体的には、ガラス繊維、カーボン繊維またはホウ素繊維などを挙げることができる。このような繊維を使用すると、芳香族ポリアミド樹脂組成物から得られる成形体の引張強度、曲げ強度、曲げ弾性率などの機械的特性、熱変形温度などの耐熱特性、耐水性などの物理的・化学的特性などが向上するようになるので好ましい。

上記のような繊維状の無機充填剤の平均長さは、通常、 $0.1 \sim 20\text{mm}$ 、好ましくは $1 \sim 10\text{mm}$ の範囲にあることが望ましい。繊維状の無機充填剤

の平均長さがこのような範囲にあると、芳香族ポリアミド樹脂組成物の成形性が向上し、かつこの芳香族ポリアミド樹脂組成物から得られる成形体の熱変形温度などの耐熱特性、引張強度、曲げ強度などの機械的特性などが向上するようになるので好ましい。

このような繊維状の無機充填剤は、芳香族ポリアミド(A)および変性ポリエチレン(B)の合計重量100重量部に対して、通常、150重量部以下の量で、好ましくは5～100重量部の量で、さらに好ましくは10～50重量部の量で本発明の芳香族ポリアミド樹脂組成物に含まれることが望ましい。

本発明に係る摺動部品用芳香族ポリアミド樹脂組成物は、前記摺動部品用芳香族ポリアミド樹脂組成物の各構成成分を溶融状態に維持しながら充填剤を配合するなどの方法により調製することができる。この際、押出機、ニーダーなどを用いることができる。

上記のような本発明に係る摺動部品用芳香族ポ



リアミド樹脂組成物は、通常の熔融成形法、たとえば圧縮成形法、射出成形法または押出し成形法などによって成形することができる。

本発明に係る摺動部品用芳香族ポリアミド樹脂組成物の用途としては、摺動部品、たとえばビデオ、ラジカセ、エアコン、洗濯機、冷蔵庫などの家電製品に用いられるギア、カム（ダンパーカムを含む）、スイッチ（マイクロスイッチを含む）ローラー、リール、ブッシュなどの摺動部品、ファクシミリ、コンピューター、タイプライター、ワープロ、複写機などのOA機器に用いられるギア、スイッチ、レバー、キーボード、キースライダーなどの摺動部品、コンベア、コンバイン、自動販売機、健康器具などの一般機械に用いられる軸受、ローラー、バケット、パッカー、ギアなどの摺動部品、自動車に用いられるサスペンションブッシュなどの摺動部品、建築資材に用いられるドア部品、カーテンローラー、サッシガイドローラー、水道メーター羽根車などの摺動部品、玩具に用いられるギア類などの摺動部品が挙げられる。

#### 発明の効果

本発明に係る摺動部品用芳香族ポリアミド樹脂組成物は、テレフタル酸成分単位を含有する芳香族ジカルボン酸成分単位（a）および特定のジアミン成分単位（b）からなる芳香族ポリアミド（A）と、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸無水物などのグラフトモノマーで変性された特定の結晶化度を有する高分子量変性ポリエチレン（B）とを特定割合で含んでなるので、この組成物を用いれば、芳香族ポリアミドが本来具備している機械的性質を維持しつつ、剛性と耐衝撃性とのバランス、特に耐熱性および自己潤滑性に優れた摺動部品が得られるという効果がある。

また本発明に係る摺動部品用芳香族ポリアミド樹脂組成物は、従来のポリアミドと比較して吸湿による機械的物性の低下および吸湿による寸法変化が少ないという効果がある。

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

#### 実施例 1

##### 〔芳香族ポリアミドの合成〕

1,6-ジアミノヘキササン254g（2.19M）、テレフタル酸247g（1.49M）、イソフタル酸106g（0.64M）と触媒として次亜リン酸ナトリウム0.45g（ $4.25 \times 10^{-3}$ M）とイオン交換水148mlを1.0ℓの反応器に仕込み、窒素置換後250℃、35kg/㎤で1時間反応を行なった。反応終了後反応器より約10kg/㎤低く設定した圧力の受器へ抜き出し、極限粘度 $[\eta]$ が0.10 dl/g（濃硫酸、30℃）のポリアミド545gを得た。

次いで、このポリアミドを乾燥した後、二軸押出機を用いてシリンダー設定温度330℃で熔融重合して極限粘度 $[\eta]$ が1.1 dl/g（濃硫酸、30℃）の芳香族ポリアミドを得た。

この芳香族ポリアミド中のテレフタル酸成分単位のモル％は71％であり、融点は320℃であった。

##### 〔変性ポリエチレンの合成〕

極限粘度 $[\eta]$ が3.74 dl/gであり、X線による結晶化度が75％である高密度ポリエチレン〔三井石油化学工業㈱ ハイゼックス 8000F〕のペレット5kgに、アセトン25gに溶解させた無水マレイン酸50g、有機過酸化物〔日本油脂㈱製、パーヘキシン25B 商標2gを加えて充分混合した後、二軸押出機〔池貝鉄工㈱、PCM45〕によりシリンダー温度250℃で熔融下反応を行ない、ペレタイザーにてペレット化した。得られた変性ポリエチレンのX線による結晶化度は75％であり、極限粘度 $[\eta]$ は3.50 dl/gであった。

得られた樹脂の無水マレイン酸含量は、0.96重量％であった。

##### 〔熱可塑性樹脂組成物の製造〕

上記の芳香族ポリアミド60重量部と上記の変性ポリエチレン40重量部との合計100重量部と、配合剤としてテトラキス〔メチレン（3,5-ジ-1-ブチル-4-ヒドロキシ）ヒドロキシナメート〕メタン〔日本チバガイギー㈱製、商品名 Irganox

1010] 0.35重量部、テトラキス(2,4-ジ-  
-ブチルフェニル)-4,4-ビフェニレンジフォス  
ファイト[SANDOZ社製、商品名 サイドスタップ  
P-EPQ] 0.1重量部およびステアリン酸カルシ  
ウム[日本油脂機製] 0.08重量部とをヘン  
シェルミキサー(三井池製作所製、15ℓ)を用い  
て混合し、次いで、二軸押出機[池貝鉄工機製、  
PCM-45]を用いて、シリンダー設定温度320℃  
スクリュウ回転数150rpmの条件でペレット  
してペレットを得た。

このようにして得られた芳香族ポリアミド樹脂  
組成物のペレットを射出成形機[東芝機械製、  
IS-55]を用いて、以下の条件で角板を射出成形  
した。

[射出成形条件]

シリンダー温度(℃): 320

射出圧力(kg/cm<sup>2</sup>): 1次/2次=1000/800

金型温度(℃): 50

上記角板について、引張特性、曲げ特性、耐衝  
撃性、耐熱性および自己潤滑性を下記の方法に

従って評価した。

[評価方法]

(1) 引張特性

ASTM D 638、ただし試験片形状をASTM 4号とし、  
引張速度を20mm/分とし、破断点抗張力(TS:  
kg/cm<sup>2</sup>)および破断点伸び(EL:%)を求める。

(2) 曲げ特性

ASTM D 790に準じてサイズ3mm×12.7mm×  
12.7mmの試験片を用い、曲げ試験を行なって曲  
げ強度と曲げ弾性率を求める。

(3) 耐衝撃性

ASTM D 256(ノッチ付)に準じてサイズ3mm×  
12.7mm×63.5mmの試験片を用い、衝撃試  
験を行なって衝撃強度を求める。

(4) 耐熱性

耐熱性は熱変形温度で評価する。

熱変形温度は、ヒートディストーションテス  
ター(東洋精機製)を用い、ASTM D 648に準じる。

試験片のサイズ: 6mm×12.7mm×12.7mm

荷重: 4.64kg/cm<sup>2</sup>

(5) 自己潤滑性

(i) 動摩擦係数: 松原式摩擦摩耗試験機(東洋  
ボールドウィン製)を用いて、圧縮荷  
重7.5kg/cm<sup>2</sup>、すべり速度12m/  
分の条件下30分間行ない、摩擦係数  
を求めた。相手材はSUS 304、摺動面  
粗度は6sに加工して用いた。

テストピース: 射出成形角板(130mm  
×120mm×3mm)を用いた。

(ii) 限界PV値(kg/cm<sup>2</sup>・m/分): 松原式摩  
擦摩耗試験機(東洋ボールドウィン製)  
を用いて、すべり速度12m/分、圧  
縮荷重を2.5kg/cm<sup>2</sup>から2.5kg/  
cm<sup>2</sup>とびに25kg/cm<sup>2</sup>まで段階的に大き  
くし、各条件下30分持続して樹脂が  
摩擦熱で熔融するPV値(荷重×速度)  
を求めた。相手材はSUS 304、摺動面  
粗度は6sに加工して用いた。

テストピース: 射出成形角板(130mm  
×120mm×3mm)を用いた。

なお、限界PV値とは、軸受材料が一定の荷重  
(P)と速度(V)以上になった場合に、軸受材  
料が発熱して融けたり、あるいは焼けついたりす  
る負荷の限界値をいう。

[結晶化度測定方法]

250℃のホットプレスで熔融後、23℃の  
コールドプレスにより冷却し1.0mmのプレス  
シートを作製し、20時間経過後プレスシートか  
ら2×4cmの試料を採取し、X線回折法によりX  
線回折曲線を測定し、反射角2θ: 4~30度を  
ベースラインとして、結晶部と無定形分に分離し  
その面積を測定した後結晶部を重量%として求め  
た。

評価結果を表1に示す。

実施例2

実施例1において、上記芳香族ポリアミド80  
重量部と、実施例1の変性ポリエチレン40重量  
部の代わりに、下記の変性ポリエチレン20重量  
部とを用いた以外は、実施例1と同様にして、ペ  
レットさらには角板を得、得られた角板について

前記物性を評価した。

#### [変性ポリエチレンの合成]

極限粘度 $[\eta]$ が $1.45 \text{ dl/g}$ であり、X線による結晶化度が80%である高密度ポリエチレン〔三井石油化学工業㈱ ハイゼックス 2200J〕のペレット5kgに、アセトン25gに溶解させた無水マレイン酸50g、有機過酸化物〔日本油脂㈱製、パーヘキシン25B 商標2gを加えて充分混合した後、二軸押出機〔池貝鉄工㈱、PCM45〕によりシリンダー温度250℃で熔融下反応を行ない、ペレタイザーにてペレット化した。得られた樹脂(変性ポリエチレン)のX線による結晶化度は80%であり、極限粘度 $[\eta]$ は $1.30 \text{ dl/g}$ であった。

得られた樹脂の無水マレイン酸含量は、0.97重量%であった。

評価結果を表1に示す。

#### 比較例1

実施例1において、実施例1の芳香族ポリアミドおよび変性ポリエチレンの代わりに、ポリカブ

極限粘度 $[\eta]$ が $2.3 \text{ dl/g}$ であり、X線による結晶化度が79%である高密度ポリエチレン〔三井石油化学工業㈱ ハイゼックス 6200B〕のペレット5kgに、アセトン25gに溶解させた無水マレイン酸50g、有機過酸化物〔日本油脂㈱製、パーヘキシン25B 商標〕2gを加えて充分混合した後、二軸押出機〔池貝鉄工㈱、PCM45〕によりシリンダー温度250℃で熔融下反応を行ない、ペレタイザーにてペレット化した。得られた樹脂(変性ポリエチレン)のX線による結晶化度は79%であり、極限粘度 $[\eta]$ は $2.1 \text{ dl/g}$ であった。

得られた樹脂の無水マレイン酸含量は、0.98重量%であった。

評価結果を表1に示す。

#### 比較例2

実施例1において、実施例1の芳香族ポリアミドおよび変性ポリエチレンの代わりに、実施例1の芳香族ポリアミド100重量部を用いた以外は、実施例1と同様にして、ペレットさらには角板を

ラミド〔ユニチカ㈱製、ナイロン6 品番 A1030BRL〕100重量部を用いた以外は、実施例1と同様にして、ペレットさらには角板を得、得られた角板について前記物性を評価した。

評価結果を表1に示す。

#### 実施例3

実施例1において、芳香族ポリアミドおよび変性ポリエチレンの配合量をそれぞれ90重量部、10重量部とした以外は、実施例1と同様にして、ペレットさらには角板を得、得られた角板について前記物性を評価した。

評価結果を表1に示す。

#### 実施例4

実施例1において、芳香族ポリアミドの配合量を80重量部とし、実施例1の変性ポリエチレン40重量部の代わりに、下記の変性ポリエチレン20重量部を用いた以外は、実施例1と同様にして、ペレットさらには角板を得、得られた角板について前記物性を評価した。

[変性ポリエチレンの合成]

得、得られた角板について前記物性を評価した。

評価結果を表1に示す。

#### 比較例3

実施例1において、芳香族ポリアミドの配合量を80重量部とし、実施例1の変性ポリエチレン40重量部の代わりに、下記の未変性の超高分子量ポリエチレン20重量部を用いた以外は、実施例1と同様にして、ペレットさらには角板を得、得られた角板について前記物性を評価した。

[超高分子量ポリエチレンの合成]

内容積2ℓのオートクレーブに精製ヘキサン750mlを装入する。トリエチルアルミニウム0.75mmol、ジフェニルジメトキシシラン0.075mmolおよび予備重合処理された触媒成分をチタン原子に換算して0.075mmol装入して攪拌した。その後、70℃まで昇温してエチレンの供給をはじめ70℃で全圧6.0kg/cm<sup>2</sup>Gを維持するよう5時間に亘って供給して重合を行った。

重合終了後、降温、脱圧した。得られた超高分

子量ポリエチレンの収量は198gで、極限粘度 $[\eta]$ （デカリン中、135℃）は17.4 dl/g、トルクは42 kg・cmであった。

評価結果を表1に示す。

#### 比較例 4

実施例1において、実施例1の芳香族ポリアミドおよび変性エチレンの代わりに、ポリカブラミド〔ユニチカ製、ナイロン6品番 A 1030BRL〕80重量部および比較例3の超高分子量ポリエチレン20重量部を用いた以外は、実施例1と同様にして、ペレットさらには角板を得、得られた角板について前記物性を評価した。

評価結果を表1に示す。

#### 実施例 5

実施例1において用いられた芳香族ポリアミドに代えて、下記の芳香族ポリアミドを用いた以外は実施例1と同様にしてペレットさらには角板を得、得られた角板について前記物性を評価した。

評価結果を表1に示す。

〔芳香族ポリアミドの合成〕

1,6-ジアミノヘキサン255.6g(2.2M)、テレフタル酸(TA)109.6g(0.66M)、アジピン酸(AA)225.1g(1.54M)と触媒として次亜リン酸ナトリウム0.47g( $4.4 \times 10^{-3}M$ )とイオン交換水146mlを1.0lの反応器に仕込み、窒素置換後250℃、35 kg/cm<sup>2</sup>で1時間反応を行なった。反応終了後反応器より約10 kg/cm<sup>2</sup>低く設定した圧力の受器へ抜き出し、極限粘度 $[\eta]$ が0.18 dl/g（濃硫酸、30℃）のポリアミド510gを得た。

次いで、このポリアミドを乾燥した後、二軸押出機を用いてシリンダー設定温度310℃で熔融重合して極限粘度 $[\eta]$ が1.13 dl/g（濃硫酸、30℃）の芳香族ポリアミドを得た。

この芳香族ポリアミド中のテレフタル酸成分単位のモル%は30%であり、融点は281℃であった。

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	実施例 5
破断点抗張力 [kg/cm <sup>2</sup> ] 23℃絶乾	590	800	930	820	810	990	650	560	550
破断点伸び [%] 23℃絶乾	30	20	18	19	100	4	3	10	38
曲げ強度 [kg/cm <sup>2</sup> ] 23℃絶乾 100℃	900 450	1100 700	1290 750	1210 750	1180 250	1640 850	1060 670	820 160	850 430
曲げ弾性率 [kg/cm <sup>2</sup> ] 23℃絶乾 100℃	$2.4 \times 10^4$ $1.4 \times 10^4$	$2.9 \times 10^4$ $2.1 \times 10^4$	$3.0 \times 10^4$ $2.2 \times 10^4$	$2.8 \times 10^4$ $2.0 \times 10^4$	$2.9 \times 10^4$ $0.5 \times 10^3$	$3.5 \times 10^4$ $3.0 \times 10^4$	$2.7 \times 10^4$ $1.9 \times 10^4$	$2.0 \times 10^4$ $0.3 \times 10^4$	$2.3 \times 10^4$ $1.3 \times 10^4$
アイソット衝撃強度 [kg・cm/cm <sup>2</sup> ] (ノッチ付) 23℃絶乾	20	15	13	14	7	8	3	3	23
熱変形温度 [℃]	150	165	176	168	190	280	145	120	147
動摩擦係数	0.12	0.16	0.19	0.18	0.35	0.63	0.46	0.22	0.13
限界PV値 [kg/cm <sup>2</sup> ・m/分]	300 以上	300 以上	300 以上	300 以上	90	60	150	200	300 以上